

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-84440

(43)公開日 平成5年(1993)4月6日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
 B01J 23/68  
 27/055  
 27/25  
 C07D301/10  
 // C07B 61/00

識別記号 庁内整理番号  
 Z 8017-4G  
 Z 6750-4G  
 Z 6750-4G  
 7822-4C  
 300

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数14 (全12頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-27557

(22)出願日 平成4年(1992)1月20日

(31)優先権主張番号 07/643,606

(32)優先日 1991年1月22日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 390023685

シエル・インターナショナル・リサーチ  
・マーチヤツビイ・ベー・ウイSHELL INTERNATIONAL  
E RESEARCH MAATSCHA  
PPIJ BESLOTEN VENNO  
OTSHAP

オランダ国 2596 エイチ・アール、ハーグ、カarel・ウアン・ビラントラーン 30

(74)代理人 弁理士 川原田一穂

最終頁に続く

(54)【発明の名称】酸化エチレン触媒および方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】酸化ニチエレンを製造するのに適した銀含有触媒および該触媒を用いた酸化エチレンの製造方法を提供する。

【構成】 銀とアルカリ金属促進剤とレニウム促進剤と必要に応じ硫黄、モリブデン、タンクス滕、クロムおよびその混合物から選択されるレニウム助促進剤とを、少なくとも85重量%の $\alpha$ -アルミナと0.05~6重量% (酸化物として測定) の酸化物としての添加アルカリ土類金属と0.01~5重量% (二酸化物として測定) の酸化物としての添加珪素と0~10重量% (二酸化物として測定) の酸化物としての添加ジルコニウムとよりなるキャリヤに支持して含有する酸化エチレン触媒より構成される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 触媒上有効量の銀と、促進量のアルカリ金属と、促進量のレニウムとを、少なくとも 85 重量% の  $\alpha$ -アルミナと 0.05 ~ 6 重量% (酸化物、MOとして測定) の酸化物としてのアルカリ土類金属と 0.01 ~ 5 重量% (二酸化物として測定) の酸化物としての珪素と 0 ~ 10 重量% (二酸化物として測定) の酸化物としてのジルコニウムとからなるキャリヤに支持してなることを特徴とするエチレンと酸素とから酸化エチレンを気相製造するための酸化エチレン触媒。

【請求項 2】 キャリヤが 0.2 ~ 0.6 cc/g の水孔容積と 0.15 ~ 3 m<sup>2</sup>/g の表面積とを有する請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 3】 キャリヤが 0.3 ~ 0.5 cc/g の水孔容積と 0.3 ~ 2 m<sup>2</sup>/g の表面積とを有する請求項 2 に記載の触媒。

【請求項 4】 キャリヤの 100 重量% 中に、 $\alpha$ -アルミナが約 90 重量% より多い量で存在し、アルカリ土類金属酸化物が 0.05 ~ 5 重量% の範囲であり、酸化珪素が 0.03 ~ 4 重量% の範囲であり、酸化ジルコニウムが 0.3 ~ 5 重量% の範囲である請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 5】 キャリヤ中に  $\alpha$ -アルミナが約 95 重量% より多い量で存在し、アルカリ土類金属酸化物が 0.05 ~ 4 重量% の範囲であり、酸化珪素が 0.05 ~ 3 重量% の範囲であり、酸化ジルコニウムが 0.5 ~ 2 重量% の範囲である請求項 4 に記載の触媒。

【請求項 6】 キャリヤ中にアルカリ土類金属酸化物が酸化カルシウム、酸化マグネシウムおよびその混合物よりなる群から選択されると共に 0.05 ~ 2 重量% の範囲の量で存在する請求項 5 に記載の触媒。

【請求項 7】  $\alpha$ -アルミナが約 0.06 重量% 未満のソーダ含有量を有する請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 8】 触媒が硫黄、モリブデン、タンクスチン、クロムおよびその混合物よりなる群から選択されるキャリヤ上に支持されたレニウム助促進剤をさらに含む請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 9】 銀が全触媒に対し 1 ~ 25 重量% の範囲であり、アルカリ金属が全触媒に対し 10 ~ 3000 重量 ppm の範囲であり、レニウムが触媒 1 g 当り 0.1 ~ 10  $\mu$ モルの範囲である請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 10】 触媒が硫黄、モリブデン、タンクスチン、クロムおよびその混合物よりなる群から選択されるレニウム助促進剤を触媒 1 g 当り約 0.1 ~ 約 15  $\mu$ モルの範囲の量でキャリヤ上に支持してさらに含む請求項 9 に記載の触媒。

【請求項 11】 触媒上有効量の銀と促進量のアルカリ金属と促進量のレニウムとをキャリヤ上に支持してなるエチレンと酸素とから酸化エチレンを気相製造するための酸化エチレン触媒を製造するに際し、

(a) (i) 約 98 % より大きい純度と約 0.1 ~ 約 5  $\mu$ m の平均晶子寸法とを有する  $\alpha$ -アルミナ粉末、

(ii) アルカリ土類金属の酸化物もしくは焼成に際し酸化物まで分解可能または酸化物を形成する化合物、

(iii) 硅素の酸化物もしくは焼成に際し酸化物まで分解可能または酸化物を形成する化合物、および

(iv) 適宜のジルコニウムの酸化物もしくは焼成に際し酸化物まで分解可能または酸化物を形成する化合物を、最終キャリヤ中に約 85 重量% より多い量の  $\alpha$ -アルミナと 0.01 ~ 6 重量% の範囲の量のアルカリ土類金属酸化物と 0.01 ~ 5 重量% の範囲の量の酸化珪素と 0 ~ 10 重量% の範囲の量の酸化ジルコニウムとを与えるのに充分な量にて水および結合剤/熱焼剤と混合し、

(b) 工程 (a) の得られた混合物を押出してペレットを形成し、

(c) ペレットを 1300 °C より高い温度にて 1 g 当り 0.15 ~ 3 m<sup>2</sup> の範囲の表面積と 1 g 当り 0.2 ~ 0.6 cm<sup>2</sup> の範囲の水孔容積とを有するキャリヤを生成させるのに充分な時間にわたり焼成し、

(d) 適量の銀とアルカリ金属とレニウムとを支持体に添加することを特徴とする酸化エチレン触媒の製造方法。

【請求項 12】  $\alpha$ -アルミナ粉末が約 98.5 % より大きい純度と 2 ~ 4  $\mu$ m の平均晶子寸法と約 0.06 重量% 未満のソーダ含有量とを有する請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】 硫黄、モリブデン、タンクスチン、クロムおよびその混合物よりなる群から選択されるレニウム助促進剤をキャリヤに添加する請求項 11 または 12 に記載の方法。

【請求項 14】 エチレンを気相にて酸素含有ガスと、酸化エチレン生成条件にて 180 ~ 330 °C の範囲の温度で請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の触媒と共に接触させることを特徴とする酸化エチレンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、酸化エチレンを製造するのに適した銀含有触媒および酸化エチレンを製造するための触媒の使用に関するものである。これら触媒は独特な  $\alpha$ -アルミナキャリヤを用いて製造される。

## 【0002】

【従来の技術】エチレンと分子状酸素とから酸化エチレンを製造するための触媒は一般に、実質的に  $\alpha$ -アルミナから形成されたキャリヤに支持した銀からなっている。この種の触媒は、典型的にはアルカリ金属で促進される。たとえばレニウム或いは硫黄、モリブデン、タンクスチンおよびクロムと組合せたレニウムのような他の助促進剤も使用することができる (たとえば米国特許第

参考)。極く最近、多くの研究が促進剤に向けられているが、アルミナ支持体を改変して向上した触媒を製造するためのアルミナ支持体および方法につき研究が集中している。1987年12月2日付け公開のヨーロッパ特許出願第247,414号公報は、 $\alpha$ アルミニナキャリヤに対するシリカの添加を開示している。1984年1月31日付け発行の米国特許第4,428,863号公報は、アルミニナキャリヤに対するその製造の際のアルミニ酸バリウムもしくは珪酸バリウムの添加を開示している。1988年3月1日付け発行の米国特許第4,728,634号公報においては、二酸化珪素およびアルカリ金属塩を水およびアルミニウム化合物と混合し、これを焼成してシリカーおよびアルカリ金属一含有の $\alpha$ アルミニナ支持体を作成する。1989年10月17日付け発行の米国特許第4,874,739号においては、錫化合物とアルカリ金属化合物とを $\alpha$ アルミニナキャリヤ中に混入する。

### 【0003】

【発明の要点】本発明は、銀とアルカリ金属促進剤とレニウム促進剤と必要に応じ硫黄、モリブデン、タングステン、クロムおよびその混合物から選択されるレニウム助促進剤とを少なくとも85重量% (好ましくは少なくとも90重量%) の $\alpha$ アルミニナと0.01~6重量%

(酸化物として測定) の酸化物としての添加アルカリ土類金属と0.01~5重量% (二酸化物として測定) の酸化物としての添加珪素と0~10重量% (好ましくは0.1~10重量%) (二酸化物として測定) の酸化物としてのジルコニウムとからなるキャリヤ上に支持してなる酸化エチレン触媒に関するものである。好ましくは、アルカリ土類金属はカルシウムおよび/またはマグネシウムである。

【0004】キャリヤは、約98%より大きい純度と0.5~5  $\mu\text{m}$ の範囲の平均粒子寸法と約0.1~約5  $\mu\text{m}$ の範囲の平均晶子寸法 (average crystallite size) とを有する粉末化した $\alpha$ アルミニナと、アルカリ土類金属化合物と、珪素化合物と必要に応じジルコニウム化合物と水と結合剤および/または熱焼材料 (burnout material) とを混合して混合物を作成し、これを押出すと共に約1300°Cより高い最高温度、好ましくは1350~1500°Cの範囲の温度で焼成して作成される。本発明の触媒は優秀な初期活性と向上した経時的安定性とを有する。

【0005】本発明の触媒は、触媒上有効量の銀と促進量のアルカリ金属と促進量のレニウムと必要に応じ促進量の硫黄、クロム、モリブデン、タングステンおよびその混合物から選択される助促進剤とを新規な $\alpha$ アルミニナ支持体上に支持して構成される。キャリヤ、このキャリヤで作成される触媒、および触媒の使用につき以下、詳細に説明する。本発明の触媒を製造すべく使用する新規なキャリヤは一般的に、高純度の $\alpha$ アルミニナ粉末とアル

カリ土類金属酸化物生成化合物と酸化珪素生成化合物と必要に応じ酸化ジルコニウム生成化合物と慣用の結合剤/熱焼剤 (burnout agent) とから作成することができる。

【0006】キャリヤ作成に使用される $\alpha$ アルミニナは一般に約98%より大、好ましくは98.5%より大の純度を有すると共に、0.06重量%未満、たとえば0.02~0.06重量%のソーダ不純物を有する。アルミニナは微粉末の形態を有し、好ましくは0.5~100  $\mu\text{m}$ の平均粒子寸法を有するものである。たとえば約0.5~約5  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは約1~約4  $\mu\text{m}$ のような小さい寸法が特に適している。平均寸法は、多数の粒子の最大寸法を測定すると共にこれを平均して決定することができる。0.1~5  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは2~4  $\mu\text{m}$ としうる平均晶子寸法は、多数の晶子の最大寸法を測定すると共にこれを平均して決定される。 $\alpha$ アルミニナは焼成キャリヤ中に全キャリヤに対し約85重量%より多い、好ましくは90%より多い、より好ましくは95重量%より多い量で存在する。

【0007】キャリヤのアルカリ土類金属成分はキャリヤ重量に対し0.01~6重量% (酸化物MOとして測定) を占める量で存在させうるが、好ましくは存在させる量は0.03~5.0重量%、特に0.05~2.0重量%である。キャリヤを作成すべく使用しうるアルカリ土類金属化合物は、酸化物または焼成に際し酸化物まで分解しうる或いは酸化物を形成する化合物である。その例は炭酸塩、硝酸塩およびカルボン酸塩を包含する。適する化合物はアルカリ土類金属酸化物自身、並びに混合酸化物、たとえばアルカリ土類金属珪酸塩、アルミニ酸塩、アルミニシリケート、ジリコネットなどを包含する。好適化合物は硝酸カルシウム、酸化カルシウムおよび珪酸カルシウム ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_5$ ) である。

【0008】キャリヤを作成すべく使用する珪素化合物は酸化物または焼成に際し酸化物まで分解しうる或いは酸化物を形成する化合物である。適する化合物は二酸化珪素自身、並びに混合酸化物、たとえばアルカリ土類金属珪酸塩、珪酸ジルコニウム、ゼオライトを包含するアルミニシリケート、加水分解性珪素化合物、ポリシリコンなどを包含する。使用する珪素成分の量は最終キャリヤ組成物中に0.01~5.0重量%、好ましくは0.03~4.0重量%、特に便利には0.05~3.0重量% (シリカとして測定) を与えるような量とすべきである。選択的であるがジルコニウム成分は、好ましくはキャリヤ重量に対し0.1~10.0重量%、好ましくは0.3~5.0重量%、特に0.5~2.0重量%の量で存在させる。ジルコニアをその場で発生させる場合、使用量はこれらパラメータ内の最終比率を与えるよう選択すべきである。

【0009】キャリヤを作成すべく使用しうるジルコニウム化合物は酸化物または焼成に際し酸化物まで分解し

うる或いは酸化物を形成する化合物である。その例は炭酸塩、硝酸塩およびカルボン酸塩を包含する。適する化合物は硝酸ジルコニウム、二酸化ジルコニウム、並びに混合酸化物、たとえば珪酸ジルコニウム、アルミノ珪酸ジルコニウム、ジルコネートなどを包含する。好適化合物は二酸化ジルコニウムである。好適キャリヤ組成物は単一化合物、すなわちアルカリ土類金属珪酸塩としてのアルカリ土類金属含有化合物および珪素含有化合物を含み、これは初期成分として添加することができ、或いはシリカもしくはシリカ生成化合物と加熱に際しアルカリ土類金属酸化物まで分解する化合物との反応によりその場で生成させることもでき、生成される酸化物の量はシリカに対し化学量論的に当量または過剰の量である。

【0010】触媒のアルカリ土類金属成分はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムから選択しうるが、好適例はカルシウムおよびマグネシウムであってカルシウムが最も好適である。さらに本発明を説明するに際し、簡単にする目的でしばしばカルシウム型につき説明する。好適キャリヤは、粉末化 $\alpha$ アルミナと珪酸カルシウムとジルコニアとを水および結合剤および/または熱焼剤と混合して混合物を作成し、次いでこれを押出すと共に1350～1500°Cの範囲の温度で焼成して作成することができる。 $\alpha$ アルミナ粉末を最も好ましくは珪酸カルシウム自身と組合せるが、上記したように酸化カルシウム生成化合物およびシリカもしくはシリカ生成化合物を加熱に際し珪酸カルシウムが生成されるような比率で使用することもできる。これら成分をジルコニアもしくはジルコニア生成化合物（存在させる場合）、熱焼剤/結合剤および水と混合し、成形体まで成形すると共に焼成する。

【0011】熱焼剤は、焼成に際し完全にキャリヤから除去されてキャリヤ中に調節された多孔度を残すよう混合物に添加される物質である。これら物質はたとえばコークス、炭素粉末、グラファイトのような炭素質材料、粉末化プラスチック、たとえばポリエチレン、ポリスチレンおよびポリカーボネート、ロジン、セルロースおよびセルロース系物質、鋸屑、並びに他の植物材料、たとえばグランドナットシェル、たとえばペカンナット、カシューナット、ワルナットおよびフィルバートナットシェルである。炭素系熱焼剤は結合剤としても作用することができる。熱焼剤は、0.2～0.6（好ましくは0.3～0.5）cc/gの範囲の水孔容積を有する最終キャリヤを与えるような量および寸法分布で加えられる。好適熱焼剤はセルロース系物質、たとえばグランドナットシェルである。

【0012】ここで用いる「結合剤」という用語は、焼成前にキャリヤの各成分と合体して押出し可能なペーストを形成する薬剤、すなわちいわゆる低温結合剤を意味する。さらに、結合剤は潤滑性を加えることにより、押出工程を容易化させる。典型的な結合剤はアルミナゲ

ル、特にたとえば硝酸もしくは酢酸のような解膠剤と組合せたアルミナゲルを包含する。さらに適するものは、熱焼剤としても作用しうる炭素系物質、たとえばセルロース並びに置換セルロース、たとえばメチルセルロース、エチルセルロースおよびカルボキシエチルセルロース、ステアリン酸化合物、たとえば有機ステアリン酸エステル、たとえばステアリン酸メチルもしくはエチル、ワックス、ポリオレフィン酸化物などである。好適結合剤は酸化ポリオレフィンである。

10 【0013】直接製造されても或いは上記制限にてその場で製造されても珪酸カルシウムの使用は、全体的に慣用の接着剤に存在するよりも少量のシリカを含有する接着剤の使用を可能にする。さらに、典型的には特に粘土、ペントナイトなどに存在するような有害量のナトリウム、鉄および/またはカリウム不純物を含有する過剰の二酸化珪素を回避することもできる。使用する場合、ジルコニアの役割は充分理解されないが、或る種の部分酸化触媒の所方物を安定化させるとと思われる。さらに珪酸カルシウムは、珪酸カルシウムの不存在下に加熱された際に混合相が変換する单斜晶系でなく、より活性な正方晶系にて少なくとも所定比率のジルコニアを安定化させるとと思われる。最終キャリヤおよび/または触媒中に存在するアルカリ土類金属、珪素もしくはジルコニウムの酸化物につき説明する場合、酸化物は1種のみの金属の酸化物と/orすることができ、或いは上記金属と1種もしくはそれ以上の他の金属、並びにアルミナおよび/または触媒促進剤、たとえばアルカリ金属とで構成された複合酸化物としうることが了解される。

20 【0014】キャリヤの諸成分を互いにたとえば混練によって混合した後、混合材料を成形ペレット、たとえばシリンダ、リング、トリロープ、テトラロープなどまで押出す。押出された物質を乾燥して、焼成に際し水蒸気まで変換して押出成形体を破壊しうるような水を除去する。たとえば約2%未満の低水分含有量まで乾燥した後、押出した物質を熱焼剤と結合剤とを除去すると共に $\alpha$ アルミナ粒子を多孔質の硬質塊まで融合させるのに充分な条件下で焼成する。焼成は典型的には酸化雰囲気下、すなわち酸素ガスもしくは好ましくは空気中にて約1300°Cより高い、好ましくは1350～1500°Cの範囲の最高温度にて行なわれる。これら最高温度における時間は典型的には0.1～10時間、好ましくは0.5～5時間の範囲である。

30 【0015】これから作成された焼成キャリヤおよび触媒は典型的には0.2～0.6cc/g、好ましくは0.3～0.5cc/gの範囲の細孔容積（水）と0.15～3、好ましくは0.3～2m<sup>2</sup>/gの範囲の表面積とを有する。好ましくはキャリヤ組成物は0.06重量%未満の低ソーダ含有量を有する。実際上、ソーダフリーの組成物を得るのは極めて困難であり、0.02～0.06重量%のソーダ含有量が一般に許容しうると思われる。

上記キャリヤは、高い初期選択性を有する酸化エチレン触媒を製造するのに特に適している。

【0016】本発明の触媒は、触媒上有効量の銀と促進量のアルカリ金属と促進量のレニウムと必要に応じ硫黄、クロム、モリブデン、タンクス滕およびその混合物から選択される促進量の助促進剤とを新規な $\alpha$ アルミニナ支持体上に支持して構成される。好適具体例において、アルカリ金属促進剤はカリウム、ルビジウム、セシウムまたはその混合物の高級アルカリ金属である。特に好適な具体例において、アルカリ金属はセシウムである。リチウムと組合せたセシウムも極めて望ましい利点を与える、好適組合せである。たとえば硫黄、モリブデン、タンクス滕、クロムおよびその混合物から選択される助促進剤のような他の促進剤も存在させることができる。硫酸塩が特に好適な助促進剤である。これら触媒およびその製造は特に1988年8月付け発行の米国特許第4,761,394号、1988年8月23日付け発行の米国特許第4,766,105号および1989年4月11日付け発行の米国特許第4,820,675号各公報に記載され、これらを全て参考のためここに引用する。

【0017】触媒上に存在させる銀の量は典型的には全触媒に対し1~25重量%、好ましくは5~20重量%の範囲である。好ましくは触媒上に存在するアルカリ金属促進剤の量は一般に全触媒の重量に対し10~3000 ppm、好ましくは20~2000 ppm、より好ましくは50~1500重量(金属基準) ppmである。好ましくは触媒上に存在するレニウム促進剤の量は一般に全触媒1g当たり0.1~10 $\mu$ モル、より好ましくは0.2~5 $\mu$ モル(金属基準)の範囲である。存在させる場合、レニウム助促進剤は、好ましくは触媒上に全触媒1g当たり0~15 $\mu$ モル、好ましくは0.1~15 $\mu$ モル(金属基準)で存在する。本発明による触媒の製造方法は慣用であって、上記に引用した特許に記載されている。一般にキャリヤを、好ましくはたとえばエチレンジアミンのような可溶化剤の存在下に銀錯体の水溶液と混合して、キャリヤにこの溶液を含浸させ、次いでキャリヤを溶液から分離し、次いで乾燥させる。次いで、含浸したキャリヤを100~400°Cの温度まで銀錯体が分解してキャリヤ表面に付着する金属銀の微細分布相を形成するのに要する時間にわたり加熱する。さらに促進剤を銀含有溶液に所望量を与えるよう溶解させることもでき、或いは別々にまたは一緒に銀含浸工程とは別の含浸工程でキャリヤに加えることもできる。好ましくは、銀と促進剤とは全て1つの含浸工程で組合せる。

【0018】工業操作において、エチレンおよび酸素は酸化エチレン反応器で酸化エチレンまで変換され、この

反応器は触媒を充填した数千本のチューブを内蔵する大型の固定チューブシート熱交換器からなっている。反応器のシェル側に冷却剤を用いて反応熱を除去する。冷却剤温度はしばしば触媒活性の尺度として利用され、高い冷却剤温度は低い触媒活性に対応する。酸化エチレンを生成するエチレンと酸素との反応において、エチレンは少なくとも2倍のモル量で存在させるが、用いるエチレンの量は一般にずっと多い。したがって、変換は便利には反応における変換酸素の量にしたがって計算され、酸素変換率とも称する。この酸素変換率は反応の温度に依存し、触媒の活性の尺度である。たとえば、数値 $T_{40}$ は反応器に供給された酸素の40モル%変換率における温度を意味し、Tは反応器温度、より好ましくは冷却剤温度であり、これは前者に直接関係する。これら温度は一般より高い変換率につき一層高く、用いる触媒および反応条件に依存する。選択率は触媒効率の尺度であって、生成物中の酸化エチレンまで変換される供給物中のエチレンのモル%を示す。選択率はたとえば $S_{40}$ として示され、これは40モル%酸素変換率における選択率を意味する。

【0019】本発明による銀触媒の存在下でエチレン酸化反応を行なう条件は、広義には従来技術に既に記載された通りである。これはたとえば適する温度、圧力、滞留時間、希釀剤、たとえば窒素、二酸化炭素、水蒸気、アルゴン、メタンもしくは他の飽和炭化水素、触媒作用を制御するための調整剤(たとえば1,2-ジクロルエタン、塩化ビニル、塩化エチルもしくは塩素化ポリフェニル化合物)の存在、循環操作を用い或いは酸化エチレンの収率を増大させるため異なる反応器における順次の変換を用いる所望性、並びに酸化エチレンを製造する工程で選択しうる他の特殊の条件に適用される。大気圧~35パールの範囲の圧力が一般に用いられる。しかしながら、それより高い圧力も決して排除されない。反応体として用いる分子状酸素は慣用の原料から得ることができる。適する酸素充填物は主として比較的純粋な酸素、多量の酸素と少量の1種もしくはそれ以上の希釀剤(たとえば窒素およびアルゴン)とからなる濃厚酸素流、または他の酸素含有流、たとえば空気で構成することができる。したがって、エチレン酸化反応における本発明の銀触媒の使用は、有効であることが知られた特殊な条件の使用のみに決して限定されないことも明らかである。説明のみの目的で、下表はしばしば現在の工業的酸化エチレン反応器ユニットに使用され、しかも本発明の方法に適する条件の範囲を示している。

【0020】

【表1】

第1表

GHSV'

入口圧力

1500~10,000

103~276 KPa

入口供給物

エチレン	1 - 4 0 %
O <sub>2</sub>	3 - 1 2 %
CO <sub>2</sub>	2 - 4 0 %
エタン	0 - 3 %
アルゴンおよび/またはメタン/および/ または窒素希釈剤クロル炭化水素調整剤	0. 3 - 2 0 ppmv全数
冷却剤温度	1 8 0 - 3 1 5 °C
触媒温度	1 8 0 - 3 2 5 °C
O <sub>2</sub> 変換レベル	1 0 - 6 0 %
E O 生成 (ワーカ速度)	2 - 1 6 lbs. EO/cu. ft. 触媒/hr.

\* 充填触媒 1 リットルに対し毎時通過するガスの標準温度および圧力におけるリットル数

【0021】本発明による銀触媒の好適使用において、酸素含有ガスを本発明による触媒の存在下に 180~330°C、好ましくは 200~325°C の範囲の温度にてエチレンと接触させれば酸化エチレンが生成する。

## 【0022】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明する。

実施例 1キャリヤ作成

キャリヤ A : 下第 2 表に示した性質を有する  $\alpha$  アルミナ粉末 (アルミナ No. 10) を用いてキャリヤを作成した。

## 20 【0023】

## 【表 2】

第 2 表

アルミナ No. 10 の性質

メジアン粒子寸法	3. 0 - 3. 4 $\mu\text{m}$
平均晶子寸法	1. 8 - 2. 2 $\mu\text{m}$
ソーダ含有量	0. 0 2 - 0. 0 6 重量%

【0024】この粉末を用いて、次のセラミック成分の組成物を作成した：

$\alpha$ アルミナ	9 8 . 8 %
ジルコニア	1 . 0 %
珪酸カルシウム	0 . 2 %
【0025】この組成物の重量に基づき、次の成分を示した比率で添加した：	
熱焼 (ワルナツツシェル粉)	2 5 . 0 %
硼酸	0 . 1 %
押出助剤 (酸化ポリオレフィン)	5 . 0 %

【0026】上記諸成分を 45 秒間混合した後、充分量の水を添加して押出可能な混合物 (実際には約 30%) を得、混合をさらに 4 分間続けた。この時点で 5% (セラミック成分の重量に対し) のワセリンを添加し、混合をさらに 3 分間続けた。この物質を 5/16 インチ × 5/16 インチの中空シリンダの形態に押し出し、2% 未満の水分まで乾燥させた。次いで、これらをトンネルキルンにて 1390°C の最高温度まで約 4 時間にわたり焼成した。

【0027】このように処理した後、キャリヤは次の性質を有した：

吸水率	4 0 . 8 %
破碎強度	8 . 5 Kg
表面積	0 . 5 4 $\text{m}^2 / \text{g}$
全細孔容積 (Hg)	0 . 4 3 cc/g
メジアン孔径	4 . 6 $\mu\text{m}$

## 滲出性成分 (10% 硝酸中) (ppm) :

N a	1 4 1
K	5 5
C a	8 0 2
A l	5 7 3
S i O <sub>2</sub>	1 6 0 0

40 【0028】上記方法と同様にして他のキャリヤを作成したが、ただし異なる出発物質を用いた。異なる出発アルミナの性質を下記第 3 表に示す。

## 【0029】

## 【表 3】

第 3 表

アルミナ No. 11 および 49 の性質

	No. 11	No. 49
メジアン粒子寸法	3. 0 - 3. 6 $\mu\text{m}$	3. 0 - 4. 0 $\mu\text{m}$
平均晶子寸法	1. 6 - 1. 8 $\mu\text{m}$	1. 0 - 1. 4 $\mu\text{m}$ ソーダ

含有量 0.02-0.06重量% 0.02-0.06重量%

【0030】水孔容積と表面積と焼成温度とを第4表に示し、他の出発物質およびその量を下記第5表に示す。キャリヤAにつき上記したと同様にアルミナNo.10で比較キャリヤを作成したが、ただしジルコニアもしくは

珪酸カルシウムを添加しなかった。この比較キャリヤを比較Aとして示す。その性質を下記第4表に示す。

【0031】

【表4】

第4表

水			
キャリヤ	P.V., cc/g	SA, m <sup>2</sup> /g	焼成温度, °C
比較A	0.46	0.52	1371
A	0.41	0.54	1390
B	0.42	0.52	1371
C	0.39	0.49	1371
D	0.34	0.60	1371
E	0.26	0.16	1371
F	0.30	0.34	1371
G	0.27	0.25	1371
H	0.35	0.57	1454
I	0.43	0.60	1400
J	0.44	0.51	1393
K	0.37	0.50	1371
L	0.42	0.59	1371
M	0.38	0.51	1371
N	0.44	0.73	1371
O	0.42	0.74	1371
P	0.50	0.66	1413
Q	0.47	0.68	1413
R	0.51	0.81	1413

【0032】

【表5】

第4表(続き)

水			
キャリヤ	P.V., cc/g	SA, m <sup>2</sup> /g	焼成温度, °C
S	0.43	0.45	1413
T	0.43	0.38	1413
U	0.54	1.09	1413
V	0.55	0.66	1413
W	0.54	0.98	1413
X	0.42	0.41	1400
Y	0.47	0.60	1400
Z	0.41	0.44	1371
AA	0.40	0.46	1371

【0033】

【表6】

第5表

キャリヤ	アルミナ	化合物A'	化合物B'	化合物C'
比較A	#10	-O-	-O-	-O-
A	#10	ZrO <sub>1</sub> (1.0)	CaSiO <sub>3</sub> (0.20)	
B	#10	ZrO <sub>1</sub> (1.0)	CaSiO <sub>3</sub> (0.10)	
C	#10	ZrO <sub>1</sub> (1.0)	CaSiO <sub>3</sub> (0.40)	
D	#10		CaSiO <sub>3</sub> (0.40)	
E	#10		CaSiO <sub>3</sub> (0.20)	
F	#10	ZrO <sub>1</sub> (1.0)	CaSiO <sub>3</sub> (2.00)	

【0034】

G # 1 0 ZrO<sub>2</sub> (1.0) CaSiO<sub>3</sub> (4.00)

【表7】

第5表 (続き)

キャリヤ	アルミナ	化合物A'	化合物B'	化合物C'
H	# 1 0	ZrO <sub>2</sub> (1.0)	CaAl <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> (0.20)	
I	# 1 0	ZrO <sub>2</sub> (1.0)	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (0.28)	SiO <sub>2</sub> (0.10)
J	# 1 0	ZrO <sub>2</sub> (0.8)	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (0.47)	ZrSiO <sub>4</sub> (0.31)
K	# 1 0	ZrO <sub>2</sub> (1.0)	CaSiO <sub>3</sub> (0.20)	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (0.29)
L	# 1 0	ZrO <sub>2</sub> (1.0)	MgSiO <sub>3</sub> (0.20)	
M	# 1 0	ZrO <sub>2</sub> (1.0)	MgSiO <sub>3</sub> (2.20)	
N	# 1 0	ZrO <sub>2</sub> (1.0)	Mg, Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (0.20)	
O	# 1 0	ZrO <sub>2</sub> (1.0)	SrSiO <sub>4</sub> (2.20)	
P	# 4 9	ZrO <sub>2</sub> (1.0)	CaSiO <sub>3</sub> (0.30)	
Q	# 4 9	ZrO <sub>2</sub> (1.0)	CaSiO <sub>3</sub> (0.30)	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (0.29)
R	# 4 9	ZrSiO <sub>4</sub> (0.46)	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (0.44)	
S	# 4 9	ZrSiO <sub>4</sub> (0.46)	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (0.73)	
T	# 4 9	ZrSiO <sub>4</sub> (0.46)	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (1.02)	
U	# 4 9	ZrSiO <sub>4</sub> (0.46)	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (0.70)	
V	# 4 9	ZrSiO <sub>4</sub> (0.46)	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (1.17)	
W	# 4 9	ZrSiO <sub>4</sub> (0.46)	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (1.63)	
X	# 1 1	ZrO <sub>2</sub> (1.0)	ムライト (0.07)	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (0.22)
Y	# 1 1	ZrO <sub>2</sub> (1.0)	ムライト (0.07)	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (0.13)
Z	# 1 0	ZrO <sub>2</sub> (5.0)	CaSiO <sub>3</sub> (0.20)	
AA	# 1 0	ZrO <sub>2</sub> (10.0)	CaSiO <sub>3</sub> (0.20)	

\* 重量%基準アルミナ。

## 【0035】触媒製造

上記キャリヤAが好適キャリヤであり、これを用いて酸化エチレン触媒を作成した。水とエチレンジアミンとの溶液に亜硝酸銀と水酸化セシウムと過レニウム酸アンモニウムと硫酸リチウムと硝酸リチウムとを、含浸キャリヤ中にキャリヤの乾燥重量に対し13.5重量%の銀と43.7 ppmのセシウムと1.5 μモル/gの過レニウム酸アンモニウムと1.5 μモル/gの硫酸リチウムと1.2 μモル/gの硝酸リチウムとを与えるのに充分な量で溶解させた。約30 gのキャリヤを室温にて25 mmの減圧下に3分間置いた。約50 gの含浸用溶液を次いで導入してキャリヤを浸漬し、減圧を25 mmにさらに3分間維持した。この時間の後、減圧を解除し、過剰の含浸用溶液を500 rpmでの2分間の遠心分離によりキャリヤから除去した。次いで、含浸されたキャリヤを連続的に300 ml/フィート/hr. の空気流下で250 °Cにて5分間振とうした。C-A' として示す硬化触媒は直ちに試験することができる。

【0036】触媒の実際の銀含浸量は、多数の標準公開法によって決定することができる。上記方法で作成した触媒におけるレニウムの実際のレベルは、20 mMの水酸化ナトリウム水溶液で抽出した後に抽出液におけるレニウムの分光光度測定によって決定することができる。触媒におけるセシウムの実際のレベルは、触媒調製物に

おけるセシウムの放射同位元素で標識された水酸化セシウム保存溶液を用いて決定することができる。次いで触媒のセシウム含有量は、触媒の放射能を測定して決定することができる。或いは、触媒のセシウム含有量は、触媒を沸騰脱イオン水で浸出して決定することもできる。この抽出法において、セシウム並びに他のアルカリ金属は、10 gの全触媒を2.5 mlの水中で5分間沸騰させて触媒から抽出し、この過程をさらに2回反復し、上記抽出物を合し、さらに原子吸収分光光度法（バリアン・テクトロン、モデル 1200型もしくは均等物を用いる）を使用した基準アルカリ金属の標準溶液と対比してアルカリ金属の存在量を決定することにより測定される。水浸出技術により決定される触媒のセシウム含有量は、放射線トレーサ技術により決定される触媒のセシウム含有量よりも低くなりうることに注目すべきである。

【0037】第4表および第5表に示したキャリヤを用いて、第6表に示した触媒を作成した。C-A および C-A' はキャリヤAを用いて作成した触媒を意味し、C-BはキャリヤBなどを用いて作成した触媒を意味する。C-比較Aはキャリヤ比較-Aから作成した触媒である。

【0038】

【表8】

触媒	Ag 重量%	Cs ppm	NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub> μモル/g	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> μモル/g	LiNO <sub>3</sub> μモル/g
C-比較-A	13.2	501	1.5	1.5	4
C-A	13.5	463	1.5	1.5	4
C-A'	13.5	437	1.5	1.5	1.2
C-B	13.2	506	1.5	1.5	4
C-C	13.2	480	1.5	1.5	4
C-D	13.2	470	1.5	1.5	4
C-E	10.0	274	0.75	0.75	4
C-F	12.0	277	1.0	1.0	4
C-G	12.0	306	1.0	1.0	4
C-H	13.4	589	1.5	1.5	4
C-I	13.2	665	2.0	2.0	4
C-J	14.5	468	1.5	1.5	4
C-K	13.2	442	1.5	1.5	4
C-L	13.2	540	1.5	1.5	4
C-L'	13.2	481	1.5	0	4
C-M	13.2	415	1.5	1.5	4
C-M'	13.2	382	1.5	0	4

【0039】

20 【表9】

第6表(続き)

触媒	Ag 重量%	Cs ppm	NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub> μモル/g	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> μモル/g	LiNO <sub>3</sub> μモル/g
C-N	14.5	620	1.5	1.5	4
C-N'	14.5	573	1.5	0	4
C-O	14.5	547	1.5	1.5	4
C-P	14.5	599	2.0	2.0	4
C-Q	14.5	572	1.5	1.5	4
C-R	14.5	795	2.0	2.0	4
C-S	13.2	510	1.5	1.5	4
C-T	13.2	520	1.5	1.5	4
C-U	14.5	887	2.0	2.0	4
C-V	14.5	750	2.0	2.0	4
C-W	14.5	786	2.0	2.0	4
C-X	13.3	500	1.5	1.5	4
C-Y	14.5	620	1.5	1.5	4

## 【0040】方法

以下、エチレンと酸素とから酸化エチレンを製造するための触媒を試験すべく用いた標準のミクロ反応器触媒試験の条件および手順につき説明する。3~5 gの破碎触媒(14~20メッシュ)を内径0.23インチのステンレス鋼U字管に充填する。このU字管を溶融金属浴(熱媒体)に浸漬し、端部をガス流システムに接続する。使用する触媒の重量および入口ガス流速を調整して、毎時触媒1cc当たり3300ccのガスの空時ガス速度を得た。入口ガス圧力は1550 KPaである。全試験操作(始動時を含む)の際に触媒床を通過したガス混合物(1回通過操作)は、30%のエチレンと8.5%の酸素と5~7%の二酸化炭素と0.5%のアルゴンと残部の窒素と0.5~5 ppmvの塩化エチルとで構成される。

反応ガスと接触させる前に、触媒を典型的には窒素ガスにより225°Cにて3時間にわたり全ての新鮮な触媒につき予備処理し、さらに老化したが無試験の触媒につき40 24時間もしくはそれ以上にわたり予備処理した。

【0041】初期反応器(熱媒体)温度は225°Cである。この初期温度にて1時間の後、温度を235°Cまで1時間かけて上昇させ、次いで1時間かけて245°Cまで上昇させた。次いで温度を40%の一定の酸素変換レベル( $T_{40}$ )を得るよう調整する。調整剤レベルを変化させて各レベルにつき4~24時間にわたり操作し、最大選択率に関する最適調整剤レベルを決定する。最適調整剤レベルおよび $T_{40}$ における性能データは、一般に全部で約24時間にわたり触媒を操作した際に得られ、下記実施例に示す。供給ガス組成、ガス流速および供給物

と生成物とのガス組成を決定すべく使用した分析装置の検定における僅かな差に基づき、得られる触媒の測定選択率および活性は試験毎に僅かに変化することがある。

【0042】それぞれ異なる時間で試験した触媒の性能を有意に比較しうるよう、この実施例で記載した全ての触媒を標準的な基準触媒と同時に試験した。この実施例

で示した全性能データを、 $S_{10} = 81.0\%$ および $T_{10} = 230^{\circ}\text{C}$ である基準触媒の平均初期性能に一致するよう補正した。上記で作成した触媒を上記手順により試験し、その結果を下表に示す。

## 【0043】

【表10】

第7表

触媒	$S_{10}$ , %	$T_{10}$ , °C
C-比較-A	85.1	261
C-A	85.8	258
C-A'	86.0	258
C-B	86.3	261
C-C	86.0	255
C-D	86.5	259
C-E	83.8	266
C-F	85.6	259
C-G	85.0	276
C-H	85.9	267
C-I	85.2	263
C-J	84.2	262
C-K	87.0	258
C-L	87.1	250
C-L'	87.3	252
C-M	86.8	260
C-M'	86.0	252
C-N	87.0	257
C-N'	85.2	257
C-O	87.1	265
C-P	84.3	247
C-Q	85.5	252
C-R	86.6	260

## 【0044】

【表11】

第7表(続き)

触媒	$S_{10}$ , %	$T_{10}$ , °C
C-S	83.8	250
C-T	85.7	264
C-U	82.9	254
C-V	83.5	260
C-W	81.9	252
C-X	85.6	254
C-Y	85.3	258

## 【0045】実施例2

本発明による好適触媒の経時的性能を、僅かに異なるキャリヤに同じ活性成分を持った比較触媒に対し慣用の酸化エチレン法で比較した。本発明による触媒は、表6にC-A' として示した触媒である。以下、C-比較Bとして示す比較触媒は13.2重量%の銀と1.5μモル/gのNH<sub>4</sub>R, O<sub>2</sub>と1.5μモルのLi<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>と2μモル/gのLiNO<sub>3</sub>と415ppmのCs<sub>2</sub>Sを与えるよう添加したCsOHとをアルミナ系キャリヤ上に有

し、このキャリヤは54.5重量%のAlと0.039重量%のCa(OH)<sub>2</sub>と0.092重量%のSiO<sub>2</sub>とで構成してZrを含有せず、しかも36.0%の吸水率と7Kgの破碎強度と0.45m<sup>2</sup>/gの表面積と50%の全細孔容積と3.6μmのメジアン孔径とを有した。

【0046】両触媒を、工業酸化エチレン生産プラントで連続使用し、338日間(C-A')および312日間(C-比較B)にわたり追跡した。この期間にわたり、次の平均反応条件を各触媒につき維持した：毎時触

媒 1 cc 当り 3 1 0 0 および 3 4 0 0 cc の流入ガス流速；入口ガス圧力 1 5 5 0 および 1 5 5 0 kPa；ガス供給流は重量%として次の成分を含有する：29.7%および30.4%のエチレン、7.9%および7.4%の酸素、3.6%および4.0%の二酸化炭素、0.2%および0.2%のエタン、残部のメタンおよび0.5 ppm の塩化エチル。

【0 0 4 7】40モル%酸素変換率における選択率(S<sub>1</sub>)および40モル%酸素変換率にて冷却剤温度により

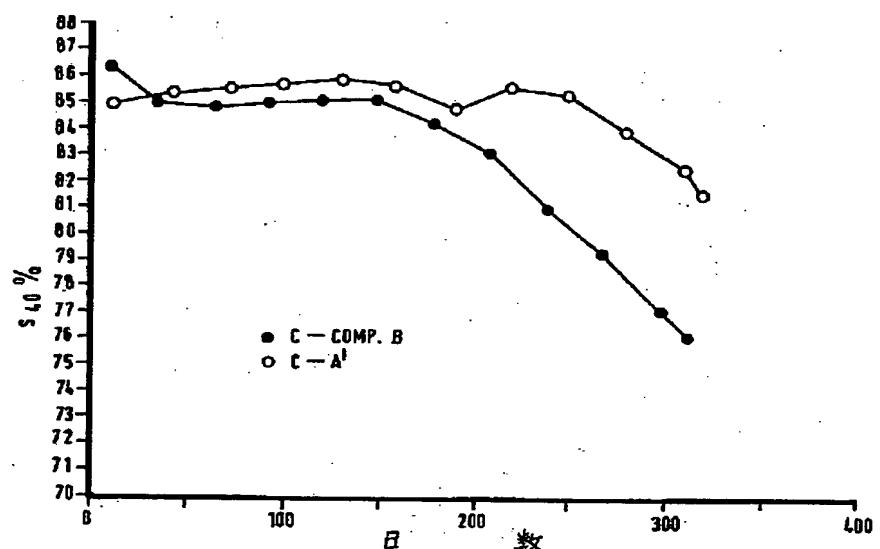
測定した活性( $T_{10}$ , °C)を操作の間に反復測定し、その結果をそれぞれ図1および図2に示す。これらの結果から明らかのように、本発明による触媒は工業プラント条件下で操作に際しづつと安定である。

【図面の簡単な説明】

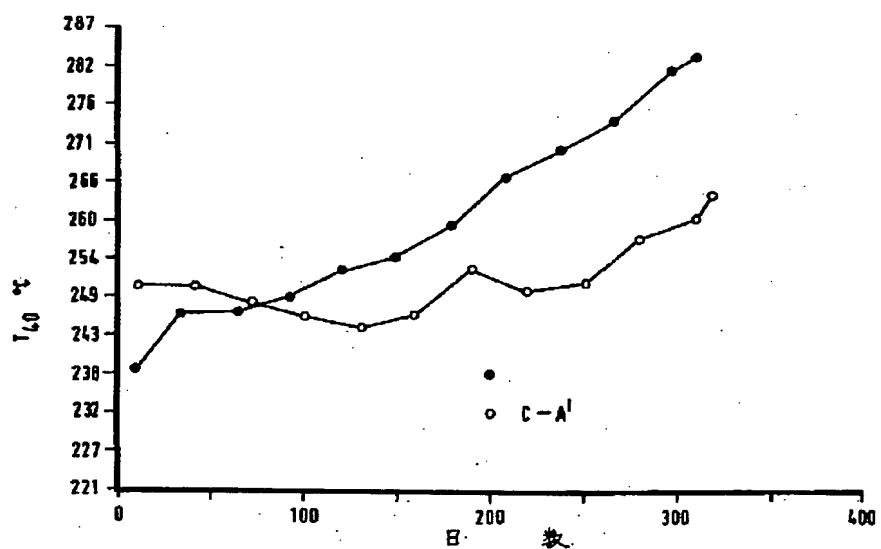
【図1】40モル%酸素変換率における選択率(S<sub>1</sub>)および40モル%酸素変換率における冷却剤温度で測定した活性を示す図面である。

【図2】図1に同じ。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所  
C07D303/04

(72)発明者 ジヨン・エドワード・バツファム  
アメリカ合衆国テキサス州77065、ヒュー  
斯顿、ウエスト・モーガン・ドライヴ  
12203  
(72)発明者 ウィリアム・ハーマン・ガーデス  
アメリカ合衆国オハイオ州44236、ハドソ  
ン、ラネット・アヴェニュー 7799  
(72)発明者 ラス・メリー・コワレスキ  
アメリカ合衆国テキサス州77095、ヒュー  
斯顿、スパークリング・スプリングス  
8526